

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-106555
(P2001-106555A)

(43) 公開日 平成13年4月17日 (2001.4.17)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	ナニト (参考)
C 0 3 C 27/12		C 0 3 C 27/12	D 4 G 0 6 1
B 6 0 J 1/00		B 6 0 J 1/00	G
			H

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 1 頁)

(21) 出願番号 特願平11-287223
(22) 出願日 平成11年10月7日 (1999.10.7)

(71) 出願人 000002174
積水化学工業株式会社
大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号
(72) 発明者 坂東 明彦
滋賀県甲賀郡水口町泉1250 積水化学工業
株式会社内
Fターム (参考) 4C061 AA29 BA02 CB05 CB18 CD18

(54) 【発明の名称】 合わせガラス用中間膜及び合わせガラス

(57) 【要約】

【課題】 透明性、耐光性、耐候性、耐衝撃性、接着性等の合わせガラス用中間膜としての基本的な性能に優れ、且つ、耐湿性、帯電防止性に優れ、さらに、合わせガラス製造の際に、オートクレープ時の火災発生の恐れがなく、合わせガラス端部のトリムカット作業性が向上した合わせガラス用中間膜を提供することを課題とする。

【解決手段】 ポリビニルアセタール樹脂100重量部、トリエチレングリコールジ-2-エチルヘキサノエート20~60重量部、2-エチル酪酸マグネシウムと酢酸マグネシウムとの混合物0.01~0.1重量部及び炭素数が4~12のカルボン酸カリウム塩0.005~0.5重量部からなる合わせガラス用中間膜であって、上記混合物が、重量比で0.5<2-エチル酪酸マグネシウム/酢酸マグネシウム<3.0の関係を満たす混合物であることを特徴とする合わせガラス用中間膜及びこの中間膜を用いた合わせガラス。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリビニルアセタール樹脂100重量部、トリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエート20～60重量部、2-エチル酪酸マグネシウムと酢酸マグネシウムとの混合物0.01～0.1重量部及び炭素数が4～12のカルボン酸カリウム塩0.005～0.5重量部からなる合わせガラス用中間膜であって、上記混合物が、重量比で0.5<2-エチル酪酸マグネシウム/酢酸マグネシウム<3.0の関係を満たす混合物であることを特徴とする合わせガラス用中間膜。

【請求項2】 ポリビニルアセタール樹脂が、ブチラール化度が66～72モル%のポリビニルブチラール樹脂であることを特徴とする請求項1に記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項3】 少なくとも一対のガラス間に、請求項1又は2に記載の合わせガラス用中間膜を介在させ、一体化させてなることを特徴とする合わせガラス。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、合わせガラス用中間膜及びこの中間膜を用いた合わせガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、少なくとも一対のガラス板の間に、合わせガラス用中間膜が挟着されてなる合わせガラスは、外部衝撃を受けて破損しても、ガラスの破片が飛散することが少なく安全であるため、自動車のような車輛、航空機、建築物等の窓ガラス等に広く使用されている。このような合わせガラスに用いられる中間膜としては、可塑剤により可塑化されたポリビニルアセタール樹脂からなる中間膜が、優れたガラスとの接着性、強靱な引張強度、及び高い透明性を兼ね備えており、特に、自動車等の車輛の窓ガラス等として好適に用いられる。

【0003】 近年、中間膜の品質に対する要求が厳しく、静電気によるほこりや異物等の中間膜への付着等が問題となり、優れた帯電防止性能を有する合わせガラス用中間膜が要求されてきている。

【0004】 しかし、上記可塑化ポリビニルアセタール樹脂からなる中間膜は、表面抵抗が $10^9 \Omega/\text{cm}^2$ 程度であり、一般に帯電しにくく、また、ガラス板の間に挟着されて使用されるために、帯電防止性能について考慮されることは少なかった。

【0005】 一方、透明プラスチックに広く用いられている帯電防止剤による帯電防止の方法を、このような中間膜に適用すると、中間膜とガラスとの接着性や、透明性、耐久性等が損なわれるため、適当な組み合わせが見出されていなかった。

【0006】 上記の問題点を解決したものとして、例えば、特開平7-223849号公報には、非イオン系帯電防止剤が添付されているか、又は塗布されている合わせガラス用中間膜が開示されているが、一般に、非イ

オン系帯電防止剤は、十分な帯電防止性能を得るためには多くの含有量を要し、中間膜物性に悪影響を与える可能性が大きいという問題があった。

【0007】 また、中間膜には、可塑剤として、一般にアジピン酸ジヘキシル、トリエチレングリコールジ2-エチルブチレート等が用いられているが、合わせガラス製造の際に、オートクレープ時の火災発生や、オートクレープ後の合わせガラス端部のトリムカット作業が難しいという問題点があり、より高沸点の可塑剤が期待されてきている。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来の問題点を解決するため、透明性、耐光性、耐候性、耐衝撃性、接着性等の合わせガラス用中間膜としての基本的な性能に優れ、且つ、耐湿性、帯電防止性に優れ、さらに、合わせガラス製造の際に、オートクレープ時の火災発生の恐れが低減し、合わせガラス端部のトリムカット作業性が向上した合わせガラス用中間膜を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】 請求項1に記載の発明（以下、発明1という）による合わせガラス用中間膜

は、ポリビニルアセタール樹脂100重量部、トリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエート20～60重量部、2-エチル酪酸マグネシウムと酢酸マグネシウムとの混合物0.01～0.1重量部及び炭素数が4～12のカルボン酸カリウム塩0.005～0.5重量部からなる合わせガラス用中間膜であって、上記混合物が、重量比で0.5<2-エチル酪酸マグネシウム/酢酸マグネシウム<3.0の関係を満たす混合物であることを特徴とする。

【0010】 請求項2に記載の発明（以下、発明2という）による合わせガラス用中間膜は、上記発明1による合わせガラス用中間膜において、ポリビニルアセタール樹脂が、ブチラール化度が66～72モル%のポリビニルブチラール樹脂であることを特徴とする。

【0011】 請求項3に記載の発明（以下、発明3という）による合わせガラスは、少なくとも一対のガラス間に、発明1又は2による合わせガラス用中間膜を介在させ、一体化させてなることを特徴とする。以下、本発明を詳細に説明する。

【0012】 発明1による中間膜において用いられるポリビニルアセタール樹脂としては、ブチラール化度が66～72モル%であるポリビニルブチラール樹脂（以下、PVBという）が好適に使用される。ブチラール化度が67.5～70モル%であるPVBがより好ましい。上記ブチラール化度が66モル%未満では、得られる中間膜の吸水性が上がるため合わせガラス周縁部に白化現象を起こし易くなることもあり、逆に、ブチラール化度が72モル%を超えると、得られる中間膜の機械的

強度が不十分となることがある。

【0013】上記PVBの製造方法としては、特に限定されず、例えば、ポリビニルアルコール（以下、PVAという）を熱水に溶解し、得られた水溶液を10～20℃に保持しておいて、所望のブチルアルデヒドと酸触媒とを加えてアセタール化反応を進行させ、次いで温度を70℃に昇温して保持し反応を完結させた後、中和、水洗及び乾燥を行ってPVB粉末を得る方法等が挙げられる。

【0014】上記PVAとしては、平均重合度1000～2500のものが好ましい。この平均重合度が1000未満では、得られる合わせガラスの耐貫通性等が低下することがあり、平均重合度が2500を超えると、中間膜の製造が困難となることがある。

【0015】また、上記PVAは、酸化度が95モル%以上であるものが好ましい。酸化度が95モル%未満であると、得られる中間膜の透明性、耐熱性、耐光性、耐侯性等が不十分となることがある。

【0016】発明1による中間膜においては、可塑剤として、トリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエート（以下、3GOという）を20～60重量部含有することが必要である。3GOの含有量が20重量部未満では、得られる合わせガラスの耐貫通性等が低下し、3GOの含有量が60重量部を超えると、得られる中間膜から3GOがブリードアウトし易くなり、中間膜の透明性や接着性が低下する。

【0017】上記3GOは、トリエチレングリコールとその2倍当量以上の2-エチルヘキサノ酸とを触媒の存在下で反応させることにより製造することができる。

【0018】発明1による中間膜においては、2-エチル酢酸マグネシウム（以下、C₂Mgという）と酢酸マグネシウム（以下、C₁Mgという）との混合物が0.01～0.1重量部含有されていることが必要であり、好ましくは0.03～0.08重量部である。上記C₂MgとC₁Mgとの混合物の含有量が0.01未満では、接着力調整効果が無くなるため耐貫通性が低下し、逆に0.1重量部を超えると、得られる合わせガラスの透明性、耐湿性が悪化する。

【0019】また、発明1による中間膜においては、上記混合物が、重量比で0.5<C₂Mg/C₁Mg<3.0の関係を満たす混合物であることが必要であり、好ましくは重量比で1.0<C₂Mg/C₁Mg<2.5である。上記C₂Mg/C₁Mg（重量比）が0.5未満では、上記混合物が中間膜中で凝集を起こして、得られる合わせガラスの耐貫通性が低下し、逆に2.5を超えると、得られる合わせガラスの耐貫通性が不安定となる。

【0020】上記C₂Mg又はC₁Mgは、それぞれ2-エチル酢酸又は酢酸と酸化マグネシウムとを触媒の存在下で反応させることにより製造することができる。

【0021】これらのマグネシウム塩は、中間膜中で電離することなくそれぞれ塩の形で存在し、水分子を引き寄せることにより、中間膜とガラスの間の接着力を適正な範囲に保持させる機能を有し、その結果、得られる合わせガラスの耐貫通性を良好なものとすることができる。

【0022】また、これらのマグネシウム塩は併用されることにより、中間膜中に複合体として存在し、凝集することなく中間膜表面に高濃度で分布するため、少量の添加量で優れた接着力調整効果を発揮する。その結果、得られる合わせガラスは、優れた耐貫通性を有するものとなり、また吸湿による白化現象もほとんど起こさないものとなる。

【0023】発明1による中間膜においては、炭素数が4～12のカルボン酸カリウム塩が含有されていることが必要である。上記カルボン酸の炭素数が4未満では、中間膜中でカルボン酸カリウム塩粒子の凝集が起こるため、得られる中間膜の帯電性防止効果が低下し、逆に炭素数が12を超えると、カルボン酸カリウム塩が中間膜表面に過度に偏析するため、得られる中間膜の接着力の経時変化を引き起こす。

【0024】また、発明1による中間膜においては、上記炭素数が4～12のカルボン酸カリウム塩が0.005～0.5重量部含有されていることが必要である。カルボン酸カリウム塩の含有量が0.005重量部未満では、得られる中間膜の帯電性防止効果が低下し、逆に0.5重量部を超えると、得られる中間膜の耐湿性が低下する。

【0025】上記炭素数が4～12のカルボン酸カリウム塩は、中間膜中で静電気の電荷を分散して伝導させ、得られる中間膜の帯電性を防止する効果を有している。

【0026】また、上記炭素数が4～12のカルボン酸カリウム塩としては、特に限定されず、例えば、ブタン酸カリウム、イソブチル酸カリウム、2-エチル酢酸カリウム、オクタン酸カリウム、デカン酸カリウム、シユウ酸カリウム、マロン酸カリウム、コハク酸カリウム、グルタル酸カリウム、アジピン酸カリウム等が挙げられる。これらは、単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。

【0027】さらに、発明1の中間膜には、必要に応じて、中間膜の劣化を防止するための安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤等の各種添加剤を用いることができ、これらは、単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。

【0028】安定剤としては、特に限定されず、例えば、旭電化工業社製の商品名アデカスクブL A-57のようなヒンダードアミン系安定剤等が挙げられ、これらは、単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。

【0029】酸化防止剤としては、特に限定されず、例えば、 α -ブチルヒドロキシトルエン（例えば、住友化

学工業社製、商品名スミライザーBHT)、テトラキス-〔メチレン-3-(3'-5'-ジエトープチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕メタン(例えば、チバガイギー社製、商品名イルガノックス1010)等のフェノール系酸化防止剤等が挙げられ、これらは、単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。

【0030】紫外線吸収剤としては、特に限定されず、例えば、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール(例えば、チバガイギー社製、商品名チヌビンP)、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジエトープチルフェニル)ベンゾトリアゾール(例えば、チバガイギー社製、商品名チヌビン320)、2-(2'-ヒドロキシ-3'-エトープチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール(例えば、チバガイギー社製、商品名チヌビン326)、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジアミルフェニル)ベンゾトリアゾール(例えば、チバガイギー社製、商品名チヌビン328)等のベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤や旭電化工業社製、商品名アデカスタブLA-57のようなヒンダードアミン系紫外線吸収剤等が挙げられ、これらは、単独で用いてもよいし2種以上併用してもよい。

【0031】発明1による中間膜の製造方法は、特に限定されず、例えば、上記PVBに所定量の3GO、C、MgとC、Mgとの混合物、及び炭素数が4~12のカルボン酸カリウム塩と、必要に応じて各種添加剤の1種もしくは2種以上を配合し、この配合物をミキシングロールに供給し、混練して得られた混練物をプレス成形機、カレンダーロール、押し出し機等でシート状に成形することにより樹脂膜として得ることができる。

【0032】次に、発明3による合わせガラスは、少なくとも一対のガラス間に、発明1又は2による合わせガラス用中間膜を介在させ、一体化させてなることを特徴とする。

【0033】上記ガラスとしては、特に限定されず、例えば、フロート板ガラス、磨き板ガラス、型板ガラス、熱線吸収板ガラス、着色板ガラス等の無機ガラス又はポリカーボネート板、ポリメチルメタクリレート板等の有機ガラスが挙げられる。

【0034】発明3による合わせガラスの製造方法としては、一般に用いられている方法が採用できるが、例えば、発明1又は2の中間膜を二枚のフロートガラスにて挟み、この挟み体をゴムバックに入れて、真空にしたままオープン内で90℃で30分間保持し、この挟み体をゴムバックから取り出した後、オートクレーブ内で圧力13kg/cm²、温度140℃にて熱圧プレスし、一体化させることにより透明な合わせガラスを得ることができる。

【0035】

【発明の実施の形態】本発明をさらに詳しく説明するた

め以下に実施例を挙げるが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。尚、実施例中の「部」は「重量部」を意味する。

【0036】(実施例1)

(1) PVBの合成

イオン交換水2900部、平均重合度1700で鹸化度99.2モル%のPVA198部(ビニルアルコール4.5モル相当量)を攪拌装置付き反応器に供給し、攪拌しながら95℃に加熱して溶解した。この溶液を30℃に冷却し、35重量%塩酸208部(2.1モル)とエトープチルアルデヒド152部(2.1モル)を加え、次いで液温を2℃に下げてこの温度を保持しながら、PVBが析出した後、液温を30℃に昇温して5時間保持した。その後、炭酸水素ナトリウム156部(1.6モル)を加えて中和し、水洗及び乾燥を行いブチラール化度69モル%のPVB粉末を得た。

【0037】(2) 中間膜の製造

(1)で得られたPVB100部、可塑剤として3GOを39部、C、Mg0.02部とC、Mg0.01部との混合物(C、Mg/C、Mg(重量比)=2.0)及び2-エチル酪酸カリウム0.02部をミキシングロールに供給し、混練して得られた混練物を、プレス成形機にて150℃、100kg/cm²の条件下で30分間プレス成形し、厚さ0.8mmの中間膜を得た。

【0038】(3) 合わせガラスの製造

(2)で得られた中間膜を30cm×30cm、厚さ2.5mmの二枚のフロートガラス間に挟み、この挟み体をゴムバックに入れて真空度20torrで20分間保持した後、真空にしたままの状態オープン内に入れ、90℃で30分間保持した。ゴムバックから取り出した挟み体を、オートクレーブ内で圧力13kg/cm²、温度150℃の条件下にて熱圧プレスして合わせガラスを得た。

【0039】(4) 評価

(3)で得られた合わせガラスの性能(1.パンメル値、2.耐湿性)及び(2)で得られた中間膜の性能(3.可塑剤の揮発性、4.表面抵抗)を以下の方法で評価した。その結果は表2に示すとおりであった。

【0040】1. パンメル値

-18±0.6℃の温度に16時間放置して調湿した合わせガラスを、頭部が0.45kgのハンマーで叩いて、ガラスの粒子径が6mm以下になるまで粉砕した。次いで、ガラスが部分剥離した後の中間膜の露出度を予めグレード付けした限度見本で判定し、その結果を下記表1に示す判定基準に従ってパンメル値として表した。尚、パンメル値は、初期及び合わせガラスを50℃で4週間放置した後の2条件について測定した。上記パンメル値が大きいほど中間膜とガラスとの接着力が大きく、パンメル値が小さいほど中間膜とガラスとの接着力が小さい。

【0041】

【表1】

(判定基準)

中間膜の露出度(面積%)	パンデル値
100	0
90	1
85	2
80	3
40	4
20	5
10	6
5	7
2以下	8

【0042】2. 耐湿性

合わせガラスを80℃、相対湿度95%の雰囲気中に2週間放置した後、取り出して直ちに、合わせガラス周縁端部からの白化距離(mm)を測定した。

【0043】3. 可塑剤の揮発性

一定面積の中間膜の初期重量(A)を測定した。次いで、この中間膜を150℃のオープン内に1時間放置した後、取り出して加熱後重量(B)を測定し、下式により中間膜の加熱減量(重量%)を算出した。上記加熱減量が小さいほど可塑剤の揮発性が低く、加熱減量が大き

いほど可塑剤の揮発性が高い。

加熱減量(重量%) = $(A - B / A) \times 100$

【0044】4. 表面抵抗

得られた中間膜を、24時間デシケーター中で乾燥させた後、表面抵抗を表面抵抗測定装置(東亜電波工業社製、DSM-8103)で測定した。表面抵抗が $1.0 \times 10^9 \Omega / \square$ 未満を良好とし、それ以上を不良とした。

【0045】(実施例2) 中間膜の製造において、表2に示すように、C、Mgの含有量を0.025部とし、2-エチル酪酸カリウム0.02部の代わりにヘキシル

酸カリウム0.01部を用いたこと以外は実施例1と同様にして中間膜及び合わせガラスを得た。上記中間膜中のC、Mg/C、Mg(重量比)は2.5であった。

【0046】(実施例3) 中間膜の製造において、表2に示すように、C、Mgの含有量を0.02部とし、2-エチル酪酸カリウム0.02部の代わりにオクタン酸カリウム0.02部を用いたこと以外は実施例1と同様にして中間膜及び合わせガラスを得た。上記中間膜中のC、Mg/C、Mg(重量比)は1.0であった。

10 【0047】(比較例1) 中間膜の製造において、表2に示すように、可塑剤として、3GO39部の代わりにアジピン酸ジヘキシル39部を用いたこと以外は実施例1と同様にして中間膜及び合わせガラスを得た。

【0048】(比較例2) 中間膜の製造において、表2に示すように、C、Mgの含有量を0.04部としたこと以外は実施例1と同様にして中間膜及び合わせガラスを得た。上記中間膜中のC、Mg/C、Mg(重量比)は4.0であった。

20 【0049】(比較例3) 中間膜の製造において、表2に示すように、2-エチル酪酸カリウム0.02部の代わりにプロピオン酸カリウム0.05部を用いたこと以外は実施例1と同様にして中間膜及び合わせガラスを得た。

【0050】(比較例4) 中間膜の製造において、表2に示すように、2-エチル酪酸カリウム0.02部の代わりにオレイン酸カリウム0.05部を用いたこと以外は実施例1と同様にして中間膜及び合わせガラスを得た。

30 【0051】実施例2及び3、比較例1~4で得られた6種類の合わせガラス及び中間膜の性能を実施例1の場合と同様に評価した。その結果は表3に示すとおりであった。

【0052】

【表2】

	培養 7-メチル化 (mol%)	可溶性 (重量部)	マクロシウム塩			カリウム塩	
			C6ME (重量部)	C2ME (重量部)	比率(重量比) C6ME/C2ME	添加部数 (重量部)	種類
第1 例	69	300	0.02	0.01	2.0	0.03	2-エチルヘキサン酸 0.02
第2 例	69	300	0.025	0.01	2.5	0.035	ヘキシル酸 0.01
第3 例	69	300	0.02	0.02	1.0	0.04	オクタノ酸 0.2
第4 例	69	300	0.02	0.01	2.0	0.03	2-エチルヘキサン酸 0.02
第5 例	69	300	0.04	0.01	4.0	0.05	2-エチルヘキサン酸 0.02
第6 例	69	300	0.02	0.01	2.0	0.03	プロピオン酸 0.05
第7 例	69	300	0.02	0.01	2.0	0.03	オレイン酸 0.05

[0053]

[表3]

		パンメル値		白化度 (mm)	加熱減量 (重量%)	表面抵抗 ($10^{11} \Omega/\square$)
		初期	経時			
実施例	1	4	4	1.5	1	0.2
	2	5	5	2	1	0.9
	3	4	3.5	1.5	2	0.1
比較例	1	4	4	2	8	0.2
	2	4	1.5	2	1	0.2
	3	4	4	2	1	4.0
	4	4	1	2	1	0.5

【0054】表3から明らかなように、本発明による実施例の合わせガラスは、初期及び経時後のいずれにおいても適正なパンメル値を持ち、接着性が安定し、耐湿性も優れていた。さらに、本発明による実施例の中間膜は、加熱減量が小さくて可塑剤の揮発が少なく、帯電防止性にも優れていた。

【0055】これに対して、可塑剤として、アジピン酸ジヘキシルを用いた比較例1の中間膜は、加熱減量が大きく、可塑剤の揮発が多かった。また、C、Mg/Ca、Mg（重量比）が3.0を超える比較例2の中間膜を用いた合わせガラスは、経時後のパンメル値が低下し、接着性が不安定であった。

【0056】また、炭素数が4未満のカルボン酸カリウ

ム塩を用いた比較例3の中間膜は、表面抵抗が高く、帯電防止性に劣る。さらに、炭素数が12を超えるカルボン酸カリウム塩を用いた比較例4の中間膜を用いた合わせガラスは、経時後のパンメル値が低下し、接着性が不安定であった。

【0057】

【発明の効果】以上述べたように、本発明の中間膜は、透明性、耐光性、耐候性、耐衝撃性、耐貫通性等の合わせガラス用中間膜としての基本的な性能を満足し、且つ、接着性が安定し、耐湿性にも優れ、また、可塑剤の揮発性が少なく、帯電防止性にも優れている。従って、本発明の中間膜及び合わせガラスは、自動車等の車両用や建築物等の窓ガラス等として好適に用いられる。